

10/521592

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 5 月 6 日 (06.05.2005)

PCT

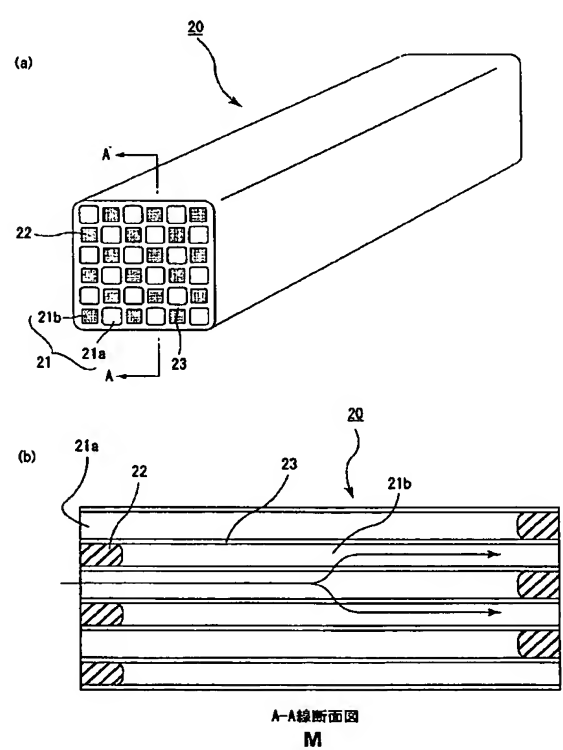
(10) 国際公開番号
WO 2005/039738 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01D 39/20, 53/94, B01J 32/00, 35/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/015808
- (22) 国際出願日: 2004 年 10 月 25 日 (25.10.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-363783
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).
押見幸雄 (OSHIMI, Yukio) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体



A-A線断面図
M

M... CROSS-SECTION AT LINE A-A

(57) Abstract: A honeycomb structure body where, in recovery processing, cracks caused by thermal stress concentration can be prevented from occurring in a sealing material for sealing entrance side through-holes or in the vicinity of the sealing material. The honeycomb structure body is a column-like honeycomb structure body formed from porous ceramics, having through-holes arranged in the length direction with partition walls in between. The through-holes are composed of entrance side through-holes and exist side through-holes. The end sections on the exit side are sealed with sealing material such that the total area of cross-sections perpendicular to the length direction becomes relatively larger. Also, the end sections on the entrance side are sealed with the sealing material such that the total area of cross-sections perpendicular to the length direction becomes relatively smaller. Expressions of $0.0157X-0.0678 < Y < 1.15X-5$... (1) and $35 \leq X \leq 60$... (2) are satisfied with X (%) being an opening ratio on the entrance side, Y(J/K) the total thermal capacity at 500°C of the sealing material, sealing the entrance side through-holes, per area of 11.8 cm² that is the area of the exit side end surface including the exit side through-holes.

(57) 要約: 本発明は、再生処理時に入口側貫通孔群を封口する封口材又はその近傍に熱応力が集中して、クラックが発生することを防止することができるハニカム構造体を提供することを目的とするものであり、本発明のハニカム構造体は、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された主として多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であって、上記複数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積の総和が相対的に大きくなるように、出口側の端部が封口材により封止されてなる入口側貫通孔群と、上記断面の面積の総和が相対的に小さくなるように、入口側の端部が上記封口

材により封止されてなる出口側貫通孔群とからなり、入口側の開口率をX (%)とし、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面11.8 cm²あたりの上記入口側貫通孔群を封止している上記封口材の500°Cでの熱容量の総和をY (J/K)としたときに、下記式 (1) 及び

[続葉有]

WO 2005/039738 A1



(74) 代理人: 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ハニカム構造体

技術分野

- [0001] 本出願は、2003年10月23日に出願された日本国特許出願2003-363783号を基礎出願として優先権主張する出願である。

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタや、触媒担体等として用いられるハニカム構造体に関する。

背景技術

- [0002] バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるスス等のパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

そこで、排気ガス中のパティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるフィルタとして多孔質セラミックからなるハニカム構造体が種々提案されている。

- [0003] 従来、この種のハニカム構造体として、相対的に容積の大きな貫通孔（以下、大容積貫通孔ともいう）群と、相対的に容積の小さな貫通孔（以下、小容積貫通孔ともいう）群の2種類の貫通孔を設け、大容積貫通孔群の排気ガス出口側の端部を封止材により封口するとともに、小容積貫通孔群の排気ガス入口側の端部を封止材により封口し、入口側が開放された貫通孔（以下、入口側貫通孔ともいう）の表面積を出口側が開放された貫通孔（以下、出口側貫通孔ともいう）の表面積に比べて相対的に大きくすることにより、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制したフィルタが知られている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照）。このようなフィルタとしては、入口側貫通孔及び出口側貫通孔の形状をそれぞれ八角形と四角形とにしたフィルタも知られている（例えば、特許文献4、特許文献5参照）。
- [0004] また、入口側貫通孔の数を出口側貫通孔の数よりも多くすることにより、入口側貫通孔群の表面積を出口側貫通孔群の表面積に比べて相対的に大きくしたフィルタ等も知られている（例えば、特許文献6、特許文献7の図3参照）。

- [0005] 即ち、特許文献1〜7に開示された排気ガス浄化用フィルタとして用いられるハニカム構造体では、入口側貫通孔群の表面積の総量と出口側貫通孔群の表面積の総量とが等しいハニカム構造体と比較して、入口側貫通孔群の表面積の総量が相対的に大きく設定されているため、捕集したパティキュレートの堆積層の厚さを薄くすることができ、その結果、上述したように、パティキュレート捕集時の圧力損失の上昇を抑制したり、パティキュレートの捕集限界量を多くすることができる。
- [0006] さらに、一定量のパティキュレートを捕集した後は、エンジンコントロールを行って排気ガスの温度を上昇させたり、ハニカム構造体よりも排気ガスの上流側に設置したヒータの温度を上昇させたりすることによって、パティキュレートを高温のガスと接触させて燃焼させる再生処理が行われるが、パティキュレートの堆積層の厚さを薄くすることにより、パティキュレートの燃焼速度を早くすることができる。
- [0007] 上述したような入口側貫通孔群の表面積を出口側貫通孔群の表面積に比べて相対的に大きくしたハニカム構造体のなかでも、開口率が大きくなっているハニカム構造体の場合、ハニカム構造体に占める貫通孔の容積の割合が大きくなったことに起因して、低密度、低熱容量となるので、速やかな昇温が可能となり、排気ガスの熱等により昇温される際の応答性も向上することとなる。
- [0008] しかしながら、入口側の開口率が大きいフィルタでは、再生処理時に入口側貫通孔群を封口する封止材又はその近傍(以下、出口側封止部ともいう)でクラックが生じやすいという問題があった。
- なお、従来、ハニカム構造体における封止材の厚さに関しては、例えば、特許文献8では、2〜5mmとすることが好ましいとの記載がある。
- [0009] 特許文献1:特開昭56-124417号公報
特許文献2:特開昭62-96717号公報
特許文献3:米国特許第4364761号明細書
特許文献4:国際公開第02/10562A1号パンフレット
特許文献5:仏国特許発明第2789327号明細書
特許文献6:特開昭58-196820号公報
特許文献7:米国特許第4417908号明細書

特許文献8: 米国特許出願公開第2003/0041730A1号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明の発明者は、上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、再生処理時に出口側封止部にクラックが発生するのは、入口側の開口率 X を大きくすると、パーティキュレートが入口側貫通孔の深部(出口側)で捕集されやすくなるとともに、ハニカム構造体の熱容量が小さくなり、再生処理時に特に出口側封止部が急激に温度上昇して局所的に高温となるためであることを突き止めた。

そして、本発明の発明者は、上記結果に基づき、出口側封止部の熱容量をある程度大きくすれば、再生処理時に出口側封止部が局所的に高温となることを防止し、出口側封止部にクラックが発生するのを防止することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

- [0011] なお、上述した特許文献8等では、入口側の開口率 X と、入口側貫通孔群を封止している封止材の熱容量の総和 Y との関係について、記載も示唆もされていない。

課題を解決するための手段

- [0012] すなわち、第一の本発明のハニカム構造体は、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された主として多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であって、上記複数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積の総和が相対的に大きくなるように、出口側の端部が封止材により封止されてなる入口側貫通孔群と、上記断面の面積の総和が相対的に小さくなるように、入口側の端部が上記封止材により封止されてなる出口側貫通孔群とからなり、入口側の開口率を $X(\%)$ とし、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面 11.8cm^2 あたりの上記入口側貫通孔群を封止している上記封止材の 500°C での熱容量の総和を $Y(\text{J/K})$ としたときに、下記式(1)及び(2)の関係を満たすことを特徴とする。

$$0.0157X - 0.0678 < Y < 1.15X - 5 \quad \cdots (1)$$

$$35 \leq X \leq 60 \quad \cdots (2)$$

- [0013] 第一の本発明のハニカム構造体は、さらに、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面 11.8cm^2 あたりの入口側貫通孔群を封止している封止材の 25°C で

の熱容量の総和を Z (J/K)としたときに、下記式(3)の関係を満たすことが望ましい。

$$0.013X - 0.09 < Z < 0.7X - 2.5 \quad \cdots (3)$$

第一の本発明のハニカム構造体は、さらに、下記式(4)の関係を満たすことが望ましい。

$$0.05X - 0.55 < Y < 0.574X - 2 \quad \cdots (4)$$

第一の本発明のハニカム構造体は、さらに、下記式(5)の関係を満たすことが望ましい。

$$0.05X - 0.55 < Z < 0.354X - 1 \quad \cdots (5)$$

第一の本発明のハニカム構造体では、多孔質セラミックは、多孔質炭化珪素であることが望ましい。

[0014] 第二の本発明のハニカム構造体は、第一の本発明のハニカム構造体がシール材層を介して複数個組み合わされてなるハニカムブロックの外周面にシール材層が形成されてなることを特徴とする。

なお、第一の本発明のハニカム構造体は、第二の本発明のハニカム構造体の構成部材として用いられる場合のほか、1個のみでフィルタとして用いられてもよい。

以下においては、第一の本発明のハニカム構造体のような、全体が一体として形成された構造を有するハニカム構造体を一体型ハニカム構造体ともいい、第二の本発明のハニカム構造体のような、セラミック部材がシール材層を介して複数個組み合わされた構造を有するハニカム構造体を集合体型ハニカム構造体ともいう。また、一体型ハニカム構造体と集合体型ハニカム構造体とを特に区別しない場合に、ハニカム構造体という。

発明の効果

[0015] 第一の本発明のハニカム構造体によれば、入口側の開口率 X と、出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面 11.8cm^2 あたりの入口側貫通孔群を封止している封止材の 500°C での熱容量の総和 Y とについて、上記式(1)及び(2)の関係が満たされているので、再生処理時に、出口側封止部が局所的に高温となることを防止することができ、出口側封止部における熱応力を緩和してクラックの発生を抑制すること

ができる。さらに、入口側の開口率 X と、出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面 11.8cm^2 あたりの入口側貫通孔群を封止している封止材の 500°C での熱容量の総和 Y 、及び／又は、入口側貫通孔群を封止している封止材の 25°C での熱容量の総和 Z との関係について、上記式(3)～(5)が満たされているので、より効果的に、出口側封止部における熱応力の発生を緩和することができ、クラックの発生を抑制することができる。

[0016] 第一の本発明のハニカム構造体では、多孔質セラミックとして多孔質炭化珪素が用いられていると、熱伝導性、耐熱性、機械的特性及び耐薬品性等に優れたものとなる。

[0017] 第二の本発明のハニカム構造体によれば、第一の本発明のハニカム構造体がシール材層を介して複数個組み合わされてなるため、上記シール材層により熱応力を低減して耐熱性を向上させること、及び、第一の本発明のハニカム構造体の個数を増減させることで自由にその大きさを調整すること等が可能となる。勿論、第二の本発明のハニカム構造体では、上述した第一の本発明のハニカム構造体と同様の効果も享受することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 第一の本発明のハニカム構造体は、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された主として多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であって、上記複数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積の総和が相対的に大きくなるように、出口側の端部が封止材により封止されてなる入口側貫通孔群と、上記断面の面積の総和が相対的に小さくなるように、入口側の端部が上記封止材により封止されてなる出口側貫通孔群とからなり、入口側の開口率を $X(\%)$ とし、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面 11.8cm^2 あたりの上記入口側貫通孔群を封止している上記封止材の 500°C での熱容量の総和を $Y(\text{J/K})$ としたときに、下記式(1)及び(2)の関係を満たすことを特徴とする。

$$0.0157X - 0.0678 < Y < 1.15X - 5 \quad \cdots (1)$$

$$35 \leq X \leq 60 \quad \cdots (2)$$

[0019] ここで、上記入口側の開口率 X とは、ハニカム構造体の入口側の端面における入口

側貫通孔群の面積の総和の占める比率である。なお、ハニカム構造体の入口側の端面の総面積は、貫通孔と隔壁とから構成される部分の面積の総和であり、入口側の端面の総面積にシール材層の占める部分は含まないこととする。

[0020] 図1(a)は、本発明の一体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した本発明の一体型ハニカム構造体のA-A線断面図である。

[0021] 図1に示したように、一体型ハニカム構造体20は、略四角柱状であり、その長手方向に多数の貫通孔21が隔壁23を隔てて並設されている。貫通孔21は、一体型ハニカム構造体20の出口側の端部で封止材22により封口されてなる入口側貫通孔群21aと、一体型ハニカム構造体20の入口側の端部で封止材22により封口されてなる出口貫通孔群21bとの2種類の貫通孔からなり、入口側貫通孔群21aは、長手方向に垂直な断面の面積の総和が出口側貫通孔群21bに対して相対的に大きくなっており、これらの貫通孔21同士を隔てる隔壁23がフィルタとして機能するようになっている。即ち、入口側貫通孔群21aに流入した排気ガスは、必ず隔壁23を通過した後、出口側貫通孔群21bから流出するようになっている。

[0022] 本発明の一体型ハニカム構造体は、入口側の開口率をX(%)とし、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面11.8cm²あたりの上記入口側貫通孔群を封止している上記封止材の500℃での熱容量の総和をY(J/K)としたときに、下記式(1)及び(2)の関係を満たす。

$$0.0157X - 0.0678 < Y < 1.15X - 5 \quad \cdots (1)$$

$$35 \leq X \leq 60 \quad \cdots (2)$$

[0023] ここで、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面11.8cm²あたりの上記入口側貫通孔群を封止している上記封止材の500℃での熱容量の総和Yとは、隔壁23、入口側貫通孔群21aを封止している複数の封止材22、及び、出口側貫通孔群21bから構成される一体型ハニカム構造体20の出口側の端面の面積11.8cm²あたりに、その端部が含まれている1以上の封止材22について、その熱容量を500℃で測定したときの熱容量の総和である。

[0024] 排気ガス浄化用フィルタは、再生処理時に500℃程度の高温になることから、本発明の一体型ハニカム構造体では、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の

端面11. 8cm^2 あたりの入口側貫通孔群21aを封止している封止材22の 500°C での熱容量の総和Yが、入口側の開口率Xに対して上記式(1)の関係を満たしている。

- [0025] 上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面11. 8cm^2 あたりの入口側貫通孔群21aを封止している封止材22の 500°C での熱容量の総和Yの下限は、 $0.0157X-0.0678$ であり、上限は、 $1.15X-5$ である。 $0.0157X-0.0678 \geq Y$ であると、入口側の開口率Xとの関係で、入口側貫通孔群21aを封止している封止材22の熱容量の総和Yが小さ過ぎるため、再生処理時に、入口側貫通孔21aの深部に堆積したパーティキュレートの燃焼に伴う発熱により、出口側封止部が急激に昇温し、熱応力によりクラックが生じてしまう。一方、 $Y \geq 1.15X-5$ であると、入口側の開口率Xとの関係で、入口側貫通孔群21aを封止する封止材22の熱容量の総和Yが大き過ぎるため、再生処理時に、入口側貫通孔21aの深部に堆積したパーティキュレートの燃焼に伴う発熱により、入口側貫通孔群21aを封止する封止材22と接する隔壁23が急激に昇温する一方、入口側貫通孔群21aを封止する封止材22の昇温が小さく、封止材22と隔壁23との界面付近で熱応力によりクラックが生じてしまう。

- [0026] 上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面11. 8cm^2 あたりの入口側貫通孔群21aを封止している封止材22の 500°C での熱容量の総和Yの望ましい下限は、 $0.05X-0.55$ であり、望ましい上限は、 $0.574X-2$ である。すなわち、本発明の一体型ハニカム構造体は、さらに、下記式(4)の関係を満たすことが望ましい。
- $$0.05X-0.55 < Y < 0.574X-2 \quad \dots(4)$$

- [0027] また、排気ガス浄化用フィルタは、再生処理時に常温(25°C 程度)から 500°C 程度まで昇温されることから、本発明の一体型ハニカム構造体では、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面11. 8cm^2 あたりの入口側貫通孔群21aを封止している封止材22の 25°C での熱容量の総和Z(J/K)が、入口側の開口率Xに対して、下記式(3)の関係を満たすことが望ましく、さらに、下記式(5)の関係を満たすことがより望ましい。

$$0.013X-0.09 < Z < 0.7X-2.5 \quad \dots(3)$$

$$0.05X-0.55 < Z < 0.354X-1 \quad \dots(5)$$

- [0028] 上記入口側の開口率Xの下限は35%であり、上限は60%である。

入口側の開口率 X が35%未満であったり、入口側の開口率 X が60%を超えたりすると、パティキュレートが入口側貫通孔21aの深部で捕集されやすくなる傾向が見られなくなることから、入口側の開口率 X と、入口側貫通孔21a群を封止している封止材22の熱容量の総和 Y との関係を特に調整する必要がない。上記入口側の開口率 X の望ましい下限は40%であり、望ましい上限は55%である。

- [0029] 本発明の一体型ハニカム構造体は、入口側の開口率 X と、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面 11.8cm^2 あたりの入口側貫通孔群を封止している封止材の 500°C での熱容量の総和 Y とについて、上記式(1)及び(2)の関係が満たされているため、出口側封止部における熱応力の発生を緩和することができ、クラックの発生を抑制することができる。さらに、入口側の開口率 X と、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面 11.8cm^2 あたりの入口側貫通孔群を封止している封止材の 500°C での熱容量の総和 Y 、及び／又は、入口側貫通孔群を封止している封止材の 25°C での熱容量の総和 Z との関係について、上記式(3)～(5)が満たされており、より効果的に、出口側封止部における急激な温度上昇による熱応力の発生を緩和することができ、クラックの発生を抑制することができる。

なお、入口側貫通孔群21aを封止している封止材22の熱容量の総和 Y 、及び、入口側貫通孔群を封止している封止材の 500°C での熱容量の総和 Z は、例えば、封止材22の材質と、封止材22の厚さ(入口側貫通孔群21aへの充填量)とを、上記式(1)～(5)の関係を満たすように適宜選択すればよい。

- [0030] 一体型ハニカム構造体20は、主として多孔質セラミックからなり、その材料としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト、シリカ等の酸化物セラミック等を挙げることができる。また、一体型ハニカム構造体20は、シリコンと炭化珪素との複合体、チタン酸アルミニウムといった2種類以上の材料から形成されているものであってもよい。

- [0031] 一体型ハニカム構造体20を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、 $0.3\sim 50\mu$

m程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、0.1〜1.0 μ m程度の平均粒径を有する粉末5〜65重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミックからなる一体型ハニカム構造体を製造することができる。

- [0032] なお、一体型ハニカム構造体20を構成する封止材22と隔壁23とは、同じ多孔質セラミックからなることがより望ましい。これにより、両者の接着強度を高くすることができるとともに、封止材22の気孔率を隔壁23と同様に調整することで、隔壁23の熱膨張率と封止材22の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材22と隔壁23との間に隙間が生じたり、封止材22や封止材22に接触する部分の隔壁23にクラックが発生したりすることを防止することができる。
- [0033] 封止材22は、その熱容量を調整するために、上述のセラミックのほか、金属等を含有していてもよい。
- 上記金属としては特に限定されず、例えば、鉄、アルミニウム、金属ケイ素(Si)等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0034] 封止材22の厚さは特に限定されないが、例えば、封止材22が多孔質炭化珪素からなる場合には、炭化珪素の25℃での比熱容量が690J/K・kgであり、500℃での比熱容量が1120J/K・kgであることから、上記式(1)及び(2)の関係を満たすために、1〜40mmであることが望ましく、上記式(3)及び(4)の関係を満たすために、3〜20mmであることがより望ましい。
- [0035] 隔壁23の厚さは特に限定されないが、望ましい下限は0.1mmであり、望ましい上限は1.2mmである。0.1mm未満であると、一体型ハニカム構造体20の強度が充分でないことがある。1.2mmを超えると、入口側貫通孔群21aを封止する封止材22と接する部分の隔壁23が昇温しにくくなるため、封止材22と隔壁23との界面付近で熱応力によりクラックが生じてしまうことがある。
- [0036] 一体型ハニカム構造体20の気孔率は特に限定されないが、望ましい下限は20%であり、望ましい上限は80%である。20%未満であると、一体型ハニカム構造体20がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、80%を超えると、一体型ハニカム構造体20の強度が低下して容易に破壊されることがある。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡 (SEM) による測定等の従来公知の方法により測定することができる。

- [0037] 一体型ハニカム構造体20の平均気孔径の望ましい下限は $1\mu\text{m}$ であり、望ましい上限は $100\mu\text{m}$ である。 $1\mu\text{m}$ 未満であると、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、 $100\mu\text{m}$ を超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能しないことがある。
- [0038] 図1に示した一体型ハニカム構造体20は、略四角柱状であるが、本発明の一体型ハニカム構造体の形状は柱状体であれば特に限定されず、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形、楕円形、扇形等からなる柱状体を挙げることができる。
- [0039] また、本発明の一体型ハニカム構造体では、貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積の総和が相対的に大きくなるように、出口側の端部が封止材により封止されてなる入口側貫通孔群と、上記断面の面積の総和が相対的に小さくなるように、入口側の端部が上記封止材により封止されてなる出口側貫通孔群との2種類の貫通孔からなる。
- [0040] なお、上記入口側貫通孔群と上記出口側貫通孔群との組み合わせとしては、(1) 入口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔と、出口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔とで、長手方向に垂直な断面の面積が同じであって、入口側貫通孔群を構成する貫通孔の数が多い場合、(2) 入口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔と、出口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔とで、上記断面の面積が異なり、両者の貫通孔の数も異なる場合、(3) 入口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔と、出口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔とで、入口側貫通孔群を構成する貫通孔の上記断面の面積が大きく、両者の貫通孔の数が同じ場合が含まれる。
- また、入口側貫通孔群を構成する貫通孔及び／又は出口側貫通孔群を構成する貫通孔は、その形状や長手方向に垂直な断面の面積等が同じ1種の貫通孔からそれぞれ構成されていてもよく、その形状や長手方向に垂直な断面の面積等が異なる2種以上の貫通孔からそれぞれ構成されていてもよい。
- [0041] また、本発明のハニカム構造体は、基本ユニットとしての形状の繰り返しが起こってお

り、その基本ユニットでみて、入口側貫通孔群と出口側貫通孔群とで断面の面積比が異なるものである。しかしながら、外周に近い部分には、基本ユニットに欠けた部分が存在し、その部分については、上記原則から外れる。従って、外周の1〜2セルまでも厳密に測定した場合に、本発明のハニカム構造体に含まれる場合には、その1〜2セルを除いて計算するか、基本ユニットの繰返しとしない部位を除いて計算することとする。具体的には、例えば、図9に示すように、貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状が、その外周付近近傍以外の部分で、全て同一であり、かつ、その断面形状が同一の貫通孔について、いずれか一方の端部が封止されるとともに、全体として各端面の封止部と開放部とが市松模様を呈するように配置された構成を有するハニカム構造体は、本発明のハニカム構造体に含まないものとする。

- [0042] 排気ガス浄化用フィルタでは、パーティキュレートを捕集して圧力損失が上昇した排気ガス浄化用フィルタを再生する際には、パーティキュレートを燃焼させるが、パーティキュレート中には、燃焼して消滅する炭素等のほかに、燃焼して酸化物となる金属等が含まれており、これらが排気ガス浄化用フィルタ中にアッシュとして残留する。アッシュは、通常、排気ガス浄化用フィルタの出口に近いところに残留するので、排気ガス浄化用フィルタを構成する貫通孔は、出口に近いところからアッシュが充填されていき、アッシュが充填された部分の容積が次第に大きくなるとともに、排気ガス浄化用フィルタとして機能する部分の容積(面積)が次第に小さくなっていく。そして、アッシュの蓄積量が多くなりすぎると、もはやフィルタとして機能しなくなり、排気管から取り出して逆洗浄を行ってアッシュを排気ガス浄化用フィルタから取り除くか、排気ガス浄化用フィルタを廃棄することとなる。

本発明の一体型ハニカム構造体は、入口側貫通孔群の容積と出口側貫通孔群の容積とが同じものと比べると、アッシュが蓄積しても、排気ガス浄化用フィルタとして機能する部分の容積(面積)は減少比率が小さく、アッシュに起因する圧力損失も小さくなる。従って、逆洗浄等を必要とするまでの期間も長くなり、排気ガス浄化用フィルタとしての寿命を長くすることができる。その結果、逆洗や交換等により必要となるメンテナンス費用を大幅に削減することができる。

- [0043] 本発明の一体型ハニカム構造体では、隣り合う入口側貫通孔群を構成する貫通孔と

出口側貫通孔群を構成する貫通孔とが共有する隔壁のみでなく、隣り合う入口側貫通孔群を構成する貫通孔同士が共有する隔壁にも一様にパーティキュレートが蓄積する。これは、パーティキュレートの捕集開始直後は、入口側貫通孔群を構成する貫通孔から出口側貫通孔群を構成する貫通孔へ向かってガスが流れるために、パーティキュレートは入口側貫通孔群を構成する貫通孔と出口側貫通孔群を構成する貫通孔とが共有する隔壁上に堆積するのであるが、パーティキュレートの捕集が進んでケーキ層を形成するにしたがい、入口側貫通孔群を構成する貫通孔と出口側貫通孔群を構成する貫通孔とが共有する隔壁にガスが流れにくくなり、徐々に入口側貫通孔群を構成する貫通孔同士が共有する隔壁にもガスの流れが生じることが分かった。よって、ある一定期間パーティキュレートの捕集を行った後には、入口側貫通孔群を構成する貫通孔の隔壁上には一様にパーティキュレートが堆積するようになる。

[0044] 従って、開口率を一定として、入口側貫通孔群を構成する貫通孔同士が共有する隔壁のないフィルタと比較した際に、本発明の一体型ハニカム構造体では、ろ過するための隔壁の表面積が大きいため、同じ量のパーティキュレートを蓄積させたときに、隔壁に蓄積するパーティキュレートの厚みを減少させることができる。このため、本発明の一体型ハニカム構造体では、使用を開始してから時間が経過するに従って上昇する圧力損失の上昇率が小さくなり、フィルタとしての使用期間全体で考えた際の圧力損失を低減することができる。

[0045] 一体型ハニカム構造体20では、開口率比(入口側の開口率X/出口側の開口率)の望ましい下限は1.5であり、望ましい上限は8.0である。1.5未満であると、アッシュの堆積量がすぐに大きくなって、圧損が高くなり、また、低い圧損にするためには、隔壁を薄くしなければならないため、一体型ハニカム構造体20の強度が充分でないことがある。一方、8.0を超えると、出口側の開口率が小さ過ぎるために、出口側貫通孔群21bを通過する際の摩擦に起因する圧力損失が必要以上に上昇することがある。

[0046] 一体型ハニカム構造体20では、入口側貫通孔群21aを構成する貫通孔の数、及び、出口側貫通孔群21bを構成する貫通孔の数は特に限定されないが、実質的に同数であることが望ましい。このような構成にすると、排気ガスのろ過に関与しにくい隔

壁を最小限にすることができ、貫通孔入口側を通過する際の摩擦及び／又は貫通孔出口側を通過する際の摩擦に起因する圧力損失が必要以上に上昇することを抑えることが可能である。例えば、図2に示すような貫通孔の数が実質的に入口側貫通孔群101と出口側貫通孔群102とで1:2であるハニカム構造体100と比較すると、貫通孔の数が実質的に同数である場合では、貫通孔出口側を通過する際の摩擦による圧力損失が低いため、ハニカム構造体全体としての圧力損失が低くなる。

[0047] 次に、本発明のハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における大容積貫通孔群を構成する貫通孔及び小容積貫通孔群を構成する貫通孔の構成の具体例について説明する。

図3(a)～(d)及び図4(a)～(f)は、本発明の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図であり、図3(e)は、従来の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。

[0048] 図3(a)に示した一体型ハニカム構造体110は、上記開口率比がほぼ1.55、図3(b)に示した一体型ハニカム構造体120は、ほぼ2.54、図3(c)に示した一体型ハニカム構造体130は、ほぼ4.45、図3(d)に示した一体型ハニカム構造体140は、ほぼ9.86である。また、図4(a)、(c)、(e)は、上記開口率比がすべてほぼ4.45であり、図4(b)、(d)、(f)は、すべてほぼ6.00である。

なお、図3(d)に示した一体型ハニカム構造体140のように、上記開口率比が大きいと、出口側貫通孔群を構成する小容積貫通孔141bの容積が小さすぎるため、初期の圧力損失が大きくなりすぎる可能性がある。

[0049] 図3(a)～(d)は、すべて入口側貫通孔群を構成する大容積貫通孔111a、121a、131a、141aの上記断面形状は8角形であり、出口側貫通孔群を構成する小容積貫通孔111b、121b、131b、141bの上記断面形状は4角形(正方形)であり、それぞれが交互に配列されており、小容積貫通孔の断面積を変化させ、大容積貫通孔の断面形状を少し変化させることにより、上記開口率比を任意に変動させることが容易にできる。同様に、図4に示す一体型ハニカム構造体についても任意にその開口率比を変動させることができる。

なお、図3(e)に示した一体型ハニカム構造体150は、入口側貫通孔152a及び出口

側貫通孔152bの上記断面形状はともに4角形であり、それぞれが交互に配列されている。

[0050] 図4(a)～(b)に示す一体型ハニカム構造体160、260では、入口側貫通孔群を構成する大容積貫通孔161a、261aの上記断面形状は5角形であり、そのうちの3つの角がほぼ直角となっており、出口側貫通孔群を構成する小容積貫通孔161b、261bの上記断面形状は4角形で、それぞれ大きな四角形の斜めに対向する部分を占めるように構成されている。図4(c)～(d)に示す一体型ハニカム構造体170、270では、図3(a)～(d)に示す上記断面の形状を変形したものであって、入口側貫通孔群を構成する大容積貫通孔171a、271aと出口側貫通孔群を構成する小容積貫通孔171b、271bとが共有する隔壁を小容積貫通孔側にある曲率を持って広げた形状である。この曲率は任意のものであってよく、例えば、隔壁を構成する曲線が1/4円に相当するものであってもよい。この場合、その上記開口率比は3.66となる。従って、図4(c)～(d)に示す一体型ハニカム構造体170、270では、隔壁を構成する曲線が1/4円に相当するものよりも、さらに小容積貫通孔171b、271bの上記断面の面積が小さくなっている。図4(e)～(f)に示す一体型ハニカム構造体180、280では、いずれも4角形(長方形)の入口側貫通孔群を構成する大容積貫通孔181a、281aと出口側貫通孔群を構成する小容積貫通孔281b、281bとが上下に隣接して設けられて長方形の構成単位を形成しており、上記構成単位が上下方向に連続し、左右方向に互い違いになって構成されている。

[0051] 本発明のハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における入口側貫通孔群を構成する貫通孔及び出口側貫通孔群を構成する貫通孔の構成のその他の具体例としては、例えば、図5に示した一体型ハニカム構造体190における入口側貫通孔群を構成する大容積貫通孔191a及び出口側貫通孔群を構成する小容積貫通孔191bを設けた構成、図6(a)～(d)に示した一体型ハニカム構造体200、21、220、230における入口側貫通孔群を構成する大容積貫通孔201a、211a、221a、231a及び出口側貫通孔群を構成する小容積貫通孔201b、211b、221b、231bを設けた構成等を挙げることができる。

[0052] また、一体型ハニカム構造体20には、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化す

ることができる触媒が担持されていてもよい。

このような触媒が担持されていることで、一体型ハニカム構造体20は、排気ガス中のパーティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有されるCO、HC及びNO_x等を浄化するための触媒コンバータとして機能する。

- [0053] 一体型ハニカム構造体20に担持させる触媒としては排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒であれば特に限定されず、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属等を挙げることができる。なかでも、白金、パラジウム、ロジウムからなる、いわゆる三元触媒が望ましい。また、貴金属に加えて助触媒として、アルカリ金属(元素周期表1族)、アルカリ土類金属(元素周期表2族)、希土類元素(元素周期表3族)、遷移金属元素等を担持させてもよい。
- [0054] 上記触媒は、一体型ハニカム構造体20の気孔の表面に担持されていてもよいし、隔壁23上にある厚みをもって担持されていてもよい。また、上記触媒は、隔壁23の表面及び／又は気孔の表面に均一に担持されていてもよいし、ある一定の場所に偏って担持されていてもよい。なかでも、入口側貫通孔群を構成する貫通孔21内における隔壁23の表面又は表面付近の気孔の表面に担持されていることが望ましく、これらの両方ともに担持されていることがより望ましい。上記触媒とパーティキュレートとが接触しやすいため、パーティキュレートの燃焼を効率よく行うことができるからである。
- [0055] また、一体型ハニカム構造体20に上記触媒を付与する際には、予めその表面をアルミナ等のサポート材により被覆した後に、上記触媒を付与することが望ましい。これにより、比表面積を大きくして、触媒の分散度を高め、触媒の反応部位を増やすことができる。また、サポート材によって触媒金属のシタリングを防止することができるので、触媒の耐熱性も向上する。加えて、圧力損失を下げることを可能にする。
- [0056] 上記触媒が担持された本発明の一体型ハニカム構造体は、従来公知の触媒付DPF(ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ)と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、本発明の一体型ハニカム構造体が触媒担持体としても機能する場合の詳しい説明を省略する。
- [0057] 本発明の一体型ハニカム構造体は、1個のみで一体型フィルタとして用いられてもよいが、シール材層を介して複数個結束されて集合体型フィルタとして用いられること

が望ましい。上記集合体型フィルタとすることにより、上記シール材層により熱応力を低減してフィルタの耐熱性を向上させること、及び、本発明の一体型ハニカム構造体の個数を増減させることで自由にその大きさを調整すること等が可能となるからである。

なお、一体型フィルタと集合体型フィルタとは、同様の機能を有するものである。

- [0058] なお、本発明の一体型ハニカム構造体からなる一体型フィルタでは、その材料としては、通常、コーージェライト等の酸化物セラミックが使用される。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さいため、製造中及び使用中に熱応力によってフィルタが破損する恐れが少ないからである。
- [0059] また、図1には示していないが、本発明の一体型ハニカム構造体からなる一体型フィルタでは、下述の本発明の集合体型ハニカム構造体と同様に、外周面に本発明の一体型ハニカム構造体よりも気体を通過させにくい材質からなるシール材層が形成されていることが望ましい。上記シール材層が外周面に形成されることにより、上記シール材層により本発明の一体型ハニカム構造体を圧縮することができ、強度を向上し、クラックの発生に伴うセラミック粒子の脱粒を防止することができる。
- [0060] 本発明の集合体型ハニカム構造体は、本発明の一体型ハニカム構造体がシール材層を介して複数個組み合わされてなるハニカムブロックの外周面にシール材層が形成されてなるものであり、集合体型フィルタとして機能する。
- [0061] 図7は、本発明の集合体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。図7に示す集合体型ハニカム構造体において、多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積の総和が相対的に大きくなるように、出口側の端部が封止材により封止されてなる入口側貫通孔群と、上記断面の面積の総和が相対的に小さくなるように、入口側の端部が上記封止材により封止されてなる出口側貫通孔群とからなるものである。
- [0062] 図7に示したように、集合体型ハニカム構造体10は、排気ガス浄化用フィルタとして用いられるものであり、一体型ハニカム構造体20がシール材層14を介して複数個結束されてハニカムブロック15を構成し、このハニカムブロック15の周囲に、排気ガスの漏洩を防止するためのシール材層13が形成されているものである。

- [0063] なお、集合体型ハニカム構造体10では、一体型ハニカム構造体20を構成する材料として、熱伝導性、耐熱性、機械的特性及び耐薬品性等に優れた炭化珪素が望ましい。
- [0064] 集合体型ハニカム構造体10において、シール材層14は、一体型セラミック構造体20間に形成され、複数個の一体型セラミック構造体20同士を結束する接着剤として機能するものであり、一方、シール材層13は、ハニカムブロック15の外周面に形成され、集合体型ハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロック15の外周面から貫通孔を通過する排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能するものである。
- なお、集合体型ハニカム構造体10において、シール材層13とシール材層14とは、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、シール材層13及びシール材層14が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じであってもよく、異なってもよい。
- [0065] ただし、シール材層14は、緻密体からなるものであってもよく、その内部への排気ガスの流入が可能なように、多孔質体からなるものであってもよいが、シール材層13は、緻密体からなるものであることが望ましい。シール材層13は、集合体型ハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロック15の外周面から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で形成されているからである。
- [0066] シール材層13及びシール材層14を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダーと、有機バインダーと、無機繊維及び／又は無機粒子とからなるもの等を挙げることができる。
- [0067] 上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。
- [0068] 上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

- [0069] 上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。
- [0070] 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスカー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。
- [0071] なお、上述したように、本発明の一体型ハニカム構造体をそのまま排気ガス浄化用フィルタとして用いる場合には、本発明の集合体型ハニカム構造体と同様のシール材層が本発明の一体型ハニカム構造体の外周面に設けられてもよい。
- [0072] 図7に示した集合体型ハニカム構造体10は、円柱状であるが、本発明の集合体型ハニカム構造体の形状としては、柱状体であれば特に限定されず、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、楕円形等からなる柱状体を挙げることができる。本発明の集合体型ハニカム構造体は、本発明の一体型ハニカム構造体を複数個結束させた後、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形又は楕円形等となるように外周部を加工してもよいし、予め本発明の一体型ハニカム構造体の上記断面形状を加工した後に、それらをシール材により結束させることによって、長手方向に垂直な断面の形状を多角形、円形又は楕円形等としてもよく、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が円を4分割した扇形である柱状の本発明の一体型ハニカム構造体を4個結束させて円柱状の本発明の集合体型ハニカム構造体を製造することができる。
- [0073] 次に、上述した本発明のハニカム構造体の製造方法の一例について説明する。本発明のハニカム構造体が、その全体が一の焼結体から構成された一体型フィルタである場合、まず、上述したようなセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、本発明の一体型ハニカム構造体と略同形状のセラミック成形体を作製する。この際、例えば、貫通孔が大容積貫通孔と小容積貫通孔との2種類の貫通孔からなる押出成形に使用する金型を、貫通孔の密度に合わせて選定する。
- [0074] 上記原料ペーストとしては特に限定されないが、製造後の本発明の一体型ハニカム構造体の気孔率が20〜80%となるものが望ましく、例えば、上述したようなセラミック

からなる粉末に、バインダー及び分散媒液等を加えたものを挙げることができる。

- [0075] 上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1〜10重量部程度が望ましい。

- [0076] 上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

上記分散媒液は、上記原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように適量配合される。

- [0077] これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形される。

- [0078] また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。

- [0079] さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)、ムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

- [0080] 次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とする。次いで、入口側貫通孔群の出口側の端部、及び、出口側貫通孔群の入口側の端部に、封止材となる封止材ペーストを上記式(1)を満たすように所定量充填し、貫通孔を目封じする。

- [0081] 上記封止材ペーストとしては特に限定されないが、後工程を経て製造される封止材の気孔率が20〜80%となるものが望ましく、例えば、上記原料ペーストと同様のもの

を用いることができるが、上記原料ペーストで用いたセラミック粉末に、セラミックファイバー、上述したような金属からなる粉末、潤滑剤、溶剤、分散剤、バインダー等を添加したものであることがより望ましい。後工程を経て製造される封止材の熱容量を調整することができるとともに、上記封口処理の途中で封止材ペースト中のセラミック粒子等が沈降することを防止することができるからである。

上記セラミックファイバーとしては特に限定されず、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等からなるものを挙げるができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0082] 次に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体に対して、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、多孔質セラミックからなり、その全体が一の焼結体から構成された本発明の一体型ハニカム構造体を製造することができる。

上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件は、従来から多孔質セラミックからなるフィルタを製造する際に用いられている条件を適用することができる。

- [0083] なお、本発明の一体型ハニカム構造体に触媒を担持させる場合には、焼成して得られたセラミック焼成体の表面に高い比表面積のアルミナ膜を形成し、このアルミナ膜の表面に助触媒、及び、白金等の触媒を付与することが望ましい。

- [0084] 上記セラミック焼成体の表面にアルミナ膜を形成する方法としては、例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等のアルミニウムを含有する金属化合物の溶液をセラミック焼成体中含浸させて加熱する方法、アルミナ粉末を含有する溶液をセラミック焼成体中含浸させて加熱する方法等を挙げるができる。

上記アルミナ膜に助触媒を付与する方法としては、例えば、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等の希土類元素等を含有する金属化合物の溶液をセラミック焼成体中含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

上記アルミナ膜に触媒を付与する方法としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ 、白金濃度4.53重量%)等をセラミック焼成体中含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

- [0085] また、本発明のハニカム構造体が、図7に示したような、本発明の一体型ハニカム構造体20がシール材層14を介して複数個結束されて構成された集合体型ハニカム構

造体10である場合、次に、一体型ハニカム構造体20の側面に、シール材層14となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布してシール材ペースト層81を形成し、このシール材ペースト層81の上に、順次他の一体型ハニカム構造体20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の一体型ハニカム構造体20の積層体を作製する。なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、既に説明しているのでここではその説明を省略する。

[0086] 次に、この一体型ハニカム構造体20の積層体を加熱してシール材ペースト層81を乾燥、固化させてシール材層14とし、その後、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図7に示したような形状に切削することで、ハニカムブロック15を作製する。そして、ハニカムブロック15の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層13を形成することで、一体型ハニカム構造体20がシール材層14を介して複数個結束されて構成された本発明の集合体型フィルタ10を製造することができる。

[0087] 本発明のハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いることが望ましい。

図8は、本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[0088] 図8に示したように、排気ガス浄化装置600は、主に、ハニカム構造体60、ハニカム構造体60の外方を覆うケーシング630、ハニカム構造体60とケーシング630との間に配置される保持シール材620、及び、ハニカム構造体60の排気ガス流入側に設けられた加熱手段610から構成されており、ケーシング630の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管640が接続されており、ケーシング630の他端部には、外部に連結された排出管650が接続されている。なお、図8中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図8において、ハニカム構造体60は、図1に示した一体型ハニカム構造体20であってもよく、図7に示した集合体型ハニカム構造体10であってもよい。

[0089] このような構成からなる排気ガス浄化装置600では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管640を通してケーシング630内に導入され、入口側貫通孔群21aからハニカム構造体60内に流入し、隔壁23を通過して、この隔壁23でパテ

ィキュレートが捕集されて浄化された後、出口側貫通孔群21bからハニカム構造体60外に排出され、排出管650を通して外部へ排出されることとなる。

- [0090] また、排気ガス浄化装置600では、ハニカム構造体60の隔壁に大量のパティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、ハニカム構造体60の再生処理が行われる。上記再生処理では、加熱手段610を用いて加熱されたガスをハニカム構造体60の貫通孔の内部へ流入させることで、ハニカム構造体60を加熱し、隔壁に堆積したパティキュレートを燃焼除去する。また、ポストインジェクション方式を用いてパティキュレートを燃焼除去してもよい。

実施例

- [0091] 以下に実施例を掲げ、図1、3及び7を参照して本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

- [0092] (実施例1)

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末40重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー(メチルセルロース)を5重量部、水を10重量部加えて混練して混合組成物を得た。次に、上記混合組成物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図3(a)に示した断面形状と略同様の断面形状で、入口側の開口率が37.97%、開口率比が1.52の生成形体を作製した。

- [0093] 次に、マイクロ波乾燥機等を用いて上記生成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成の封止材ペーストを乾燥後の厚さが1.0mmとなるように所定の貫通孔に充填した。

次いで、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 2200°C 、3時間で焼成を行うことにより、気孔率が42%、平均気孔径が $9\mu\text{m}$ 、その大きさが $34.3\text{mm}\times 34.3\text{mm}\times 150\text{mm}$ 、貫通孔21の数が $28\text{個}/\text{cm}^2$ (大容積貫通孔21a: $14\text{個}/\text{cm}^2$ 、小容積貫通孔21b: $14\text{個}/\text{cm}^2$)、実質的に全ての隔壁23の厚さが0.40mmで、炭化珪素焼結体からなる一体型ハニカム構造体20を製造した。

なお、一体型ハニカム構造体20では、出口側の端面において、大容積貫通孔21a

のみを封止材により封止し、入口側の端面において、小容積貫通孔21bのみを封止材により封止した。また、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面11.8cm²あたりの出口側の封止材22の25℃で測定した熱容量の総和は、0.56J/Kであり、上記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面11.8cm²あたりの出口側の封止材22の500℃で測定した熱容量の総和は、0.91J/Kであった。

- [0094] 繊維長0.2mmのアルミナファイバー30重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて一体型ハニカム構造体20を、図8を用いて説明した方法により多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、円柱状のセラミックブロック15を作製した。
- このとき、一体型ハニカム構造体20を結束するシール材層14の厚さが1.0mmとなるように調整した。

- [0095] 次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.01〜100mm）23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO₂の含有率：30重量%）7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

- [0096] 次に、上記シール材ペーストを用いて、セラミックブロック15の外周部に厚さ0.2mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、直径143.8mm×長さ150mmの円柱状の集合体型ハニカム構造体10を製造した。

- [0097] （実施例2〜24、比較例1〜8）

表1に示したように、一体型ハニカム構造体20の長手方向に垂直な断面形状（入口側開口率、開口率比）及び封止材22の厚さを変更したほかは、実施例1と同様に集合体型ハニカム構造体10を製造した。

なお、一体型ハニカム構造体20の長手方向に垂直な断面形状は、混合組成物の押出成形を行う際のダイの形状を変更することにより調整した。また、封止材22の厚さは、貫通孔21への封止材ペーストの充填量を変更することにより調整した。

[0098] (評価)

図8に示したように、各実施例及び比較例に係る集合体型ハニカム構造体をエンジンの排気通路に配設して排気ガス浄化装置とし、上記エンジンを回転数 3000min^{-1} 、トルク 50Nm で所定の時間運転し、その後に再生処理を行う実験を、運転する時間を増加させ、捕集量を変えながら継続して行い、集合体型ハニカム構造体にクラックが発生するか否かを調査した。そして、クラックが発生した際とクラックが発生しなかった際とに捕集していたパーティキュレート量から、クラックが発生しなかった際の最大値を再生限界値とした。

具体的には、実施例及び比較例に係る集合体型ハニカム構造体からなるフィルタを、直噴2Lエンジンの排気通路に配置し、フィルタの前方にはコージュライト製酸化触媒($\phi 5.66 \times 3\text{inch}$ 、セル数 400cps 、壁厚 8mil 、Pt量 $90\text{g}/\text{ft}^3$)を隣接させて排気ガス浄化装置とし、上記エンジンを回転数 3000min^{-1} 、トルク 50Nm で所定の時間運転し、所定量のパーティキュレートを捕集した。その後、エンジンを回転数を 4000min^{-1} 、トルク 200Nm にして、フィルタ温度が 700°C 付近で一定になったところで、エンジンを回転数 1050min^{-1} 、トルク 30Nm にすることによってパーティキュレートを強制燃焼させた。そして、この再生処理を行う実験を、パーティキュレートの捕集量を変化させながら行い、フィルタにクラックが発生するか否かを調査した。

結果を表1に示した。

[0099] [表1]

	ハニカム 構造体 断面形状	入口側 開口率 X(%)	開口率 比	隔壁厚さ (mm)	封口材 厚さ (mm)	0.0157X-0.0678 ~1.15X-5	0.05X ~0.574X-2	出口側封止材 総熱容量Y (J/K at 500°C)	0.013X-0.09 ~0.7X-2.5	0.05X-0.55 ~0.354X-1	出口側封止材 総熱容量Z (J/K at 25°C)	再生限界値 (g/L)
比較例1					0.5			0.44			0.27	6.9
実施例1					1.0			0.91			0.56	7.8
実施例2					3.0			2.83			1.74	8.4
実施例3	図3(a)	37.97	1.52	0.40	6.0	0.53 ~38.67	1.90 ~19.79	5.64	0.40~24.08	1.35~12.44	3.47	8.6
実施例4					10.0			9.42			5.80	8.6
実施例5					20.0			18.86			11.62	8.5
実施例6					40.0			37.69			23.22	7.8
比較例2					60.0			56.52			34.82	6.4
比較例3					0.5			0.56			0.34	6.9
実施例7					1.0			1.11			0.68	8
実施例8					3.0			3.39			2.09	8.9
実施例9	図3(b)	44.79	2.33	0.40	6.0	0.64 ~46.51	2.24 ~23.71	6.75	0.49~28.85	1.69~14.86	4.18	9.5
実施例10					10.0			11.30			6.96	9.4
実施例11					20.0			22.59			13.92	9.2
実施例12					40.0			45.18			27.83	7.9
比較例4					60.0			67.76			41.74	6.6
比較例5					0.5			0.69			0.42	6.7
実施例13					1.0			1.31			0.81	7.6
実施例14					3.0			3.99			2.46	8.3
実施例15	図3(c)	51.77	3.88	0.40	6.0	0.74 ~54.54	2.59 ~27.72	7.99	0.58~33.74	2.04~17.33	4.92	8.7
実施例16					10.0			13.24			8.16	8.6
実施例17					20.0			26.80			16.39	8.3
実施例18					40.0			53.14			32.74	7.7
比較例6					60.0			79.68			49.09	6.7
比較例7					0.5			0.73			0.45	6.3
実施例19					1.0			1.53			0.94	7.3
実施例20					3.0			4.64			2.86	8.1
実施例21	図3(d)	59.04	7.89	0.40	6.0	0.86 ~62.90	2.95 ~31.89	9.26	0.68~38.83	2.40~19.90	5.72	8.5
実施例22					10.0			15.44			9.51	8.4
実施例23					20.0			30.95			19.07	8.2
実施例24					40.0			61.86			38.11	7.8
比較例8					60.0			92.87			57.22	6.9

[0100] 表1に示したように、上記式(1)及び(2)の関係を満たす各実施例に係る集合体型ハニカム構造体は、再生限界値が高かった。一方、上記式(1)及び(2)の関係を満たしていない各比較例に係る集合体型ハニカム構造体は、再生処理により出口側封止部においてクラックが発生しやすく、再生限界値が低かった。

図面の簡単な説明

[0101] [図1](a)は、本発明の一体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、(a)に示した本発明の一体型ハニカム構造体のA-A線断面図である。

[図2]貫通孔の数が実質的に入口側貫通孔群101と出口側貫通孔群102とで1:2となるように構成された本発明のハニカム構造体の長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。

[図3](a)～(d)は、本発明の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図であり、(e)は、従来の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。

[図4](a)～(f)は、本発明の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面の一部を模式的に示した断面図である。

[図5]本発明の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面の一例を模式的に示した断面図である。

[図6](a)～(d)は、本発明の一体型ハニカム構造体における長手方向に垂直な断面の一例を模式的に示した断面図である。

[図7]本発明の集合体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

[図8]本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[図9]従来のハニカム構造体の一例を模式的に示した断面図である。

符号の説明

- [0102] 10 集合体型ハニカム構造体
13 シール材層
14 シール材層
15 ハニカムブロック

20 一体型ハニカム構造体

21 貫通孔

21a 入口側貫通孔群

21b 出口側貫通孔群

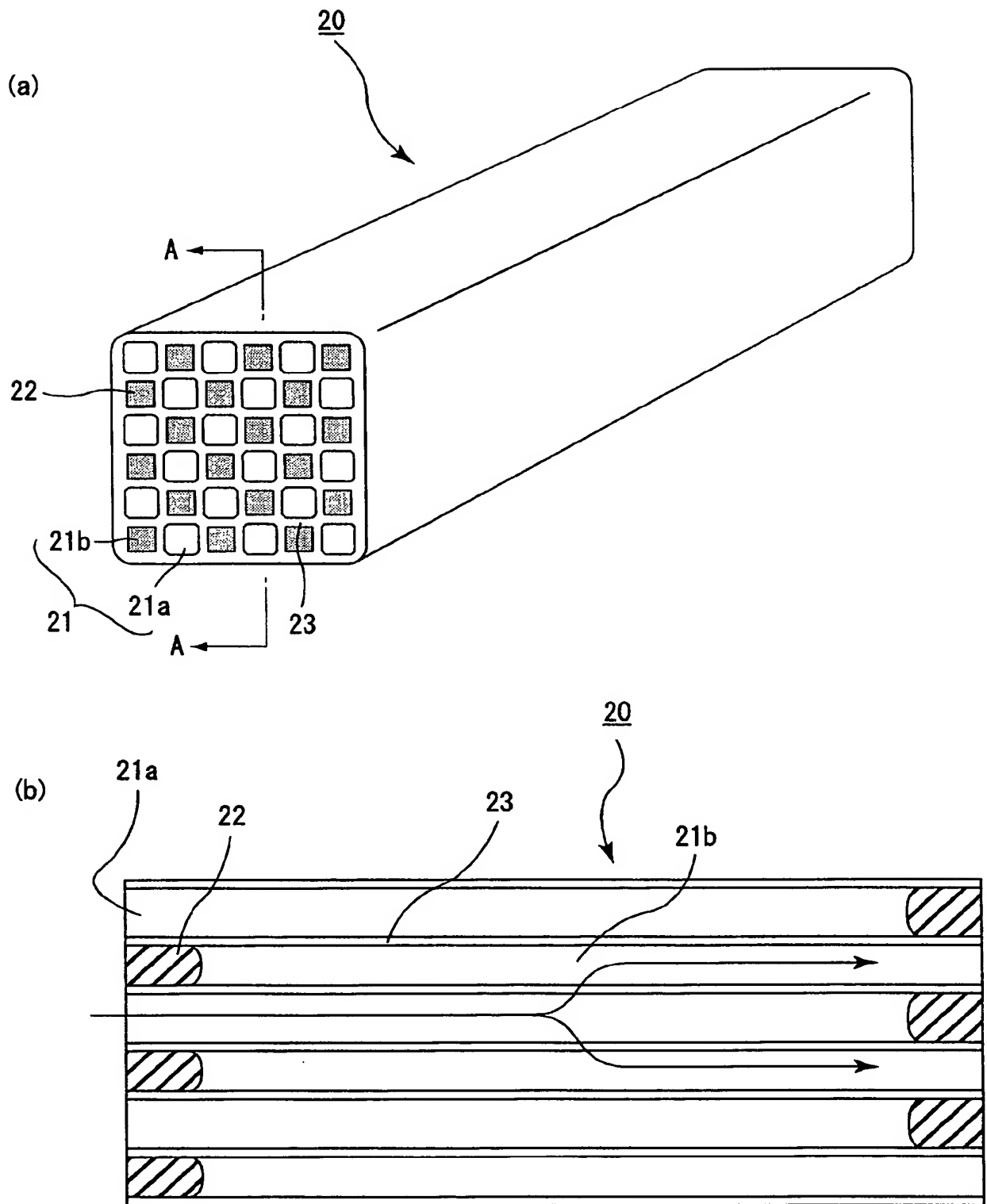
22 封止材

23 隔壁

請求の範囲

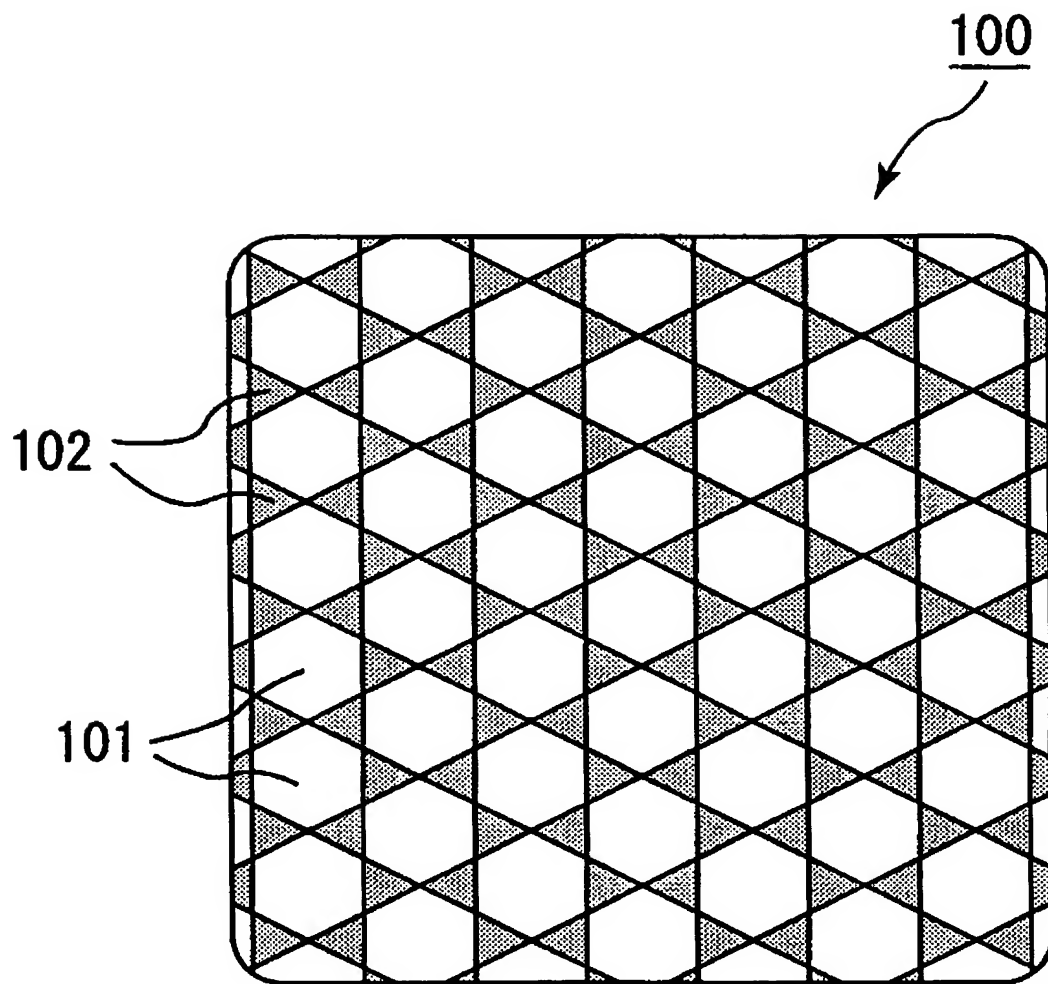
- [1] 複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された主として多孔質セラミックからなる柱状のハニカム構造体であって、
前記複数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積の総和が相対的に大きくなるように、出口側の端部が封止材により封止されてなる入口側貫通孔群と、前記断面の面積の総和が相対的に小さくなるように、入口側の端部が前記封止材により封止されてなる出口側貫通孔群とからなり、
入口側の開口率を $X(\%)$ とし、前記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面 11.8cm^2 あたりの前記入口側貫通孔群を封止している前記封止材の 500°C での熱容量の総和を $Y(\text{J/K})$ としたときに、下記式(1)及び(2)の関係を満たすことを特徴とするハニカム構造体。
$$0.0157X - 0.0678 < Y < 1.15X - 5 \quad \dots(1)$$
$$35 \leq X \leq 60 \quad \dots(2)$$
- [2] さらに、前記出口側貫通孔群を含んで構成される出口側の端面 11.8cm^2 あたりの入口側貫通孔群を封止している封止材の 25°C での熱容量の総和を $Z(\text{J/K})$ としたときに、下記式(3)の関係を満たす請求項1に記載のハニカム構造体。
$$0.013X - 0.09 < Z < 0.7X - 2.5 \quad \dots(3)$$
- [3] さらに、下記式(4)の関係を満たす請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
$$0.05X - 0.55 < Y < 0.574X - 2 \quad \dots(4)$$
- [4] さらに、下記式(5)の関係を満たす請求項3に記載のハニカム構造体。
$$0.05X - 0.55 < Z < 0.354X - 1 \quad \dots(5)$$
- [5] 多孔質セラミックは、多孔質炭化珪素である請求項1〜4のいずれか1に記載のハニカム構造体。
- [6] 請求項1〜5のいずれか1に記載のハニカム構造体がシール材層を介して複数個組み合わされてなるハニカムブロックの外周面にシール材層が形成されてなるハニカム構造体。

[図1]



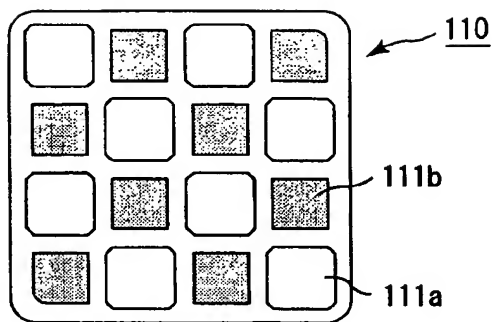
A-A線断面図

[図2]

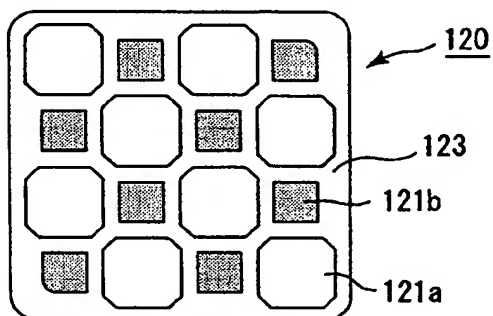


[図3]

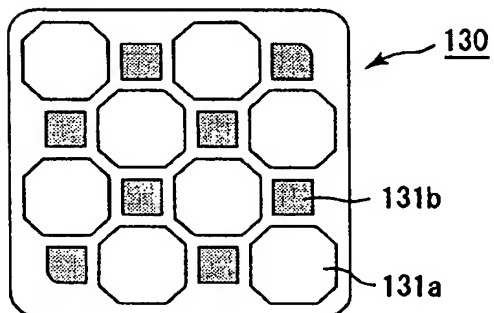
(a)



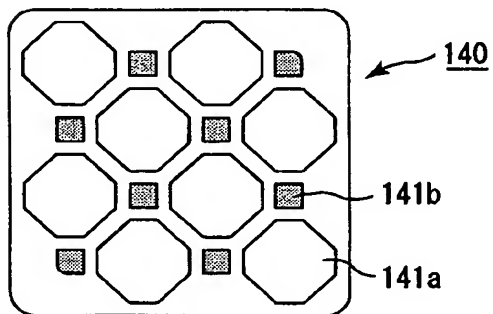
(b)



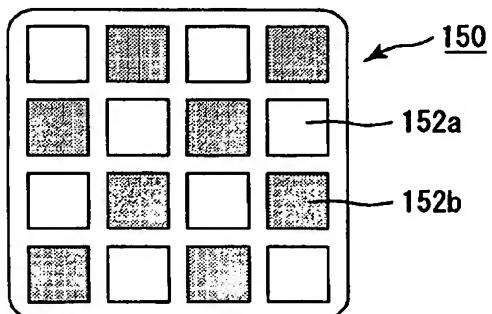
(c)



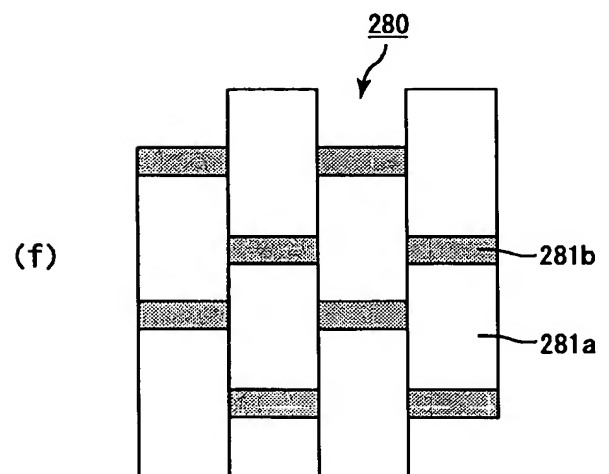
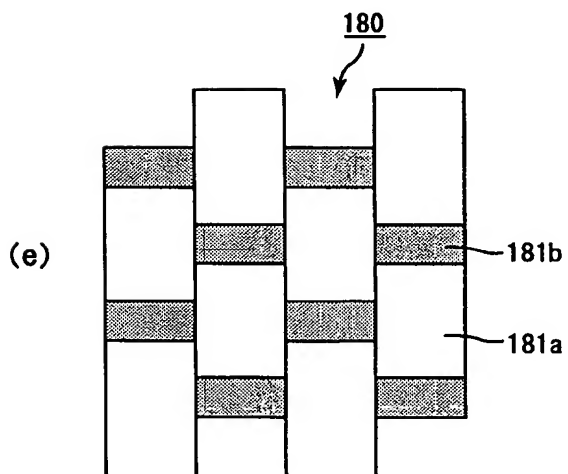
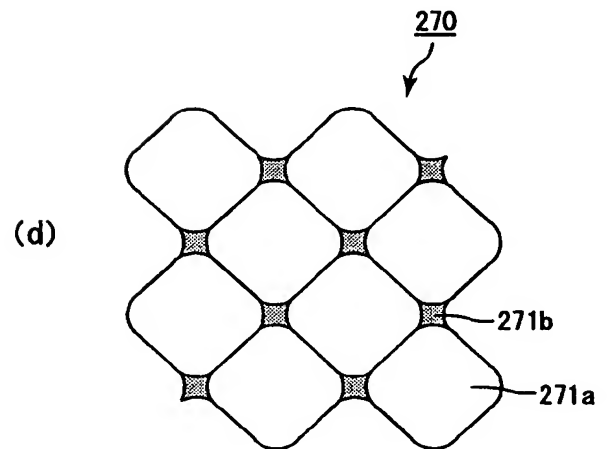
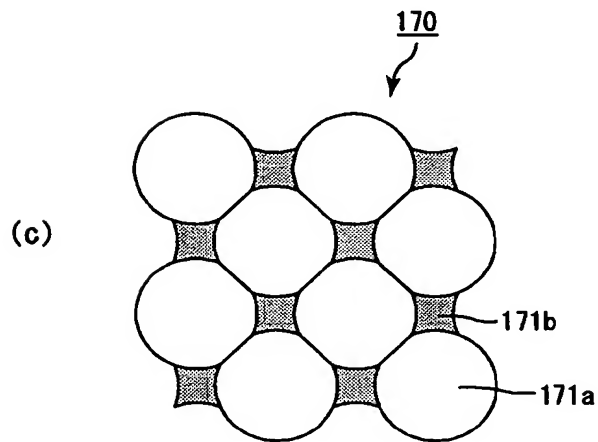
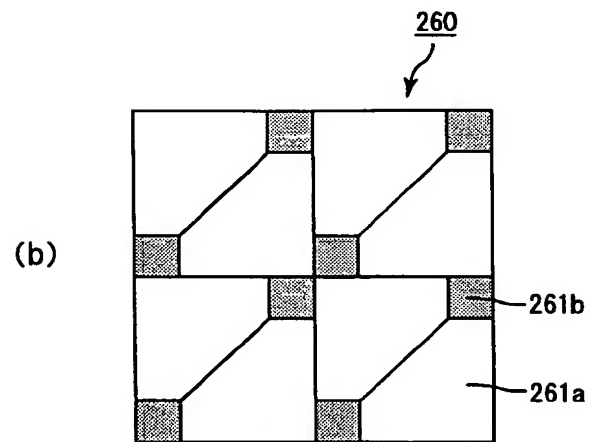
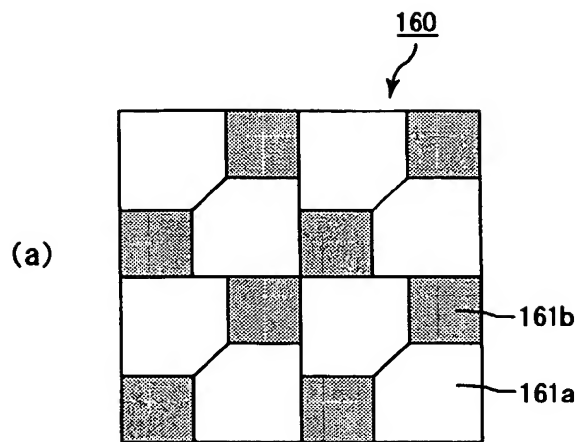
(d)



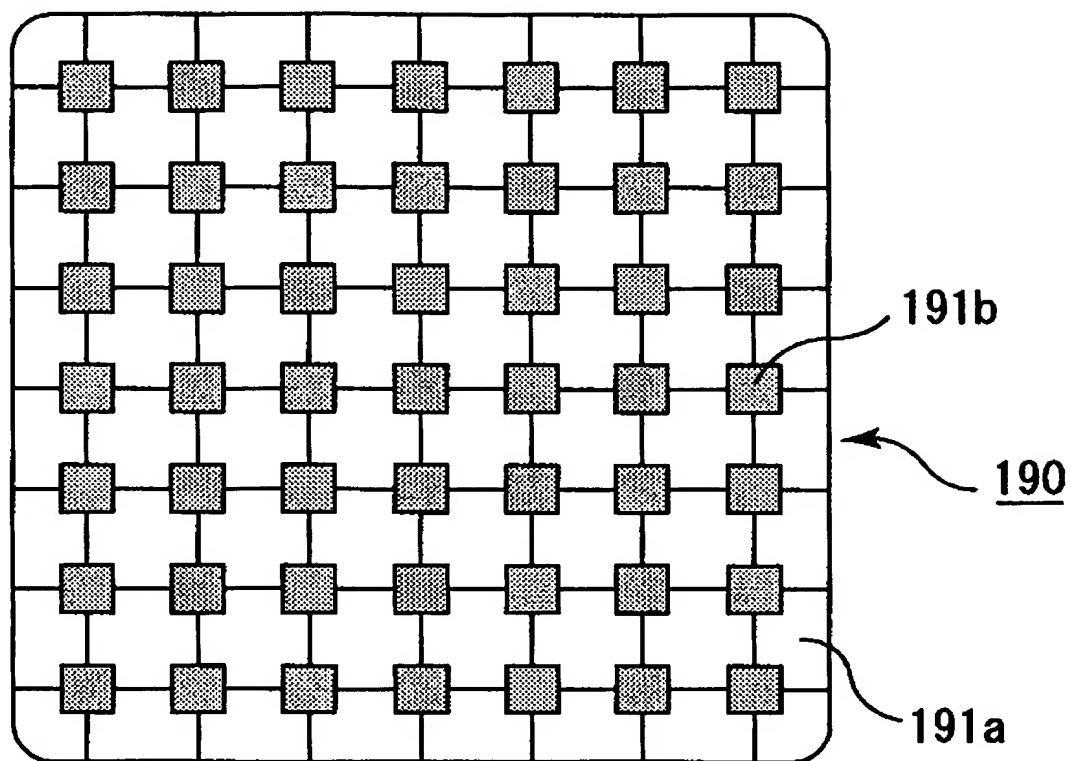
(e)



[図4]

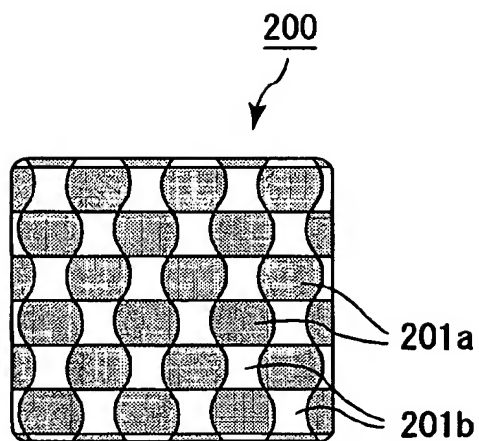


[図5]

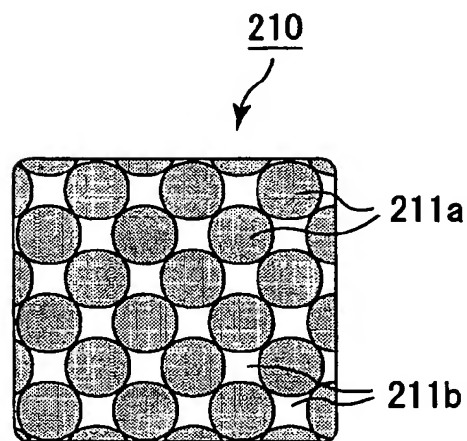


[図6]

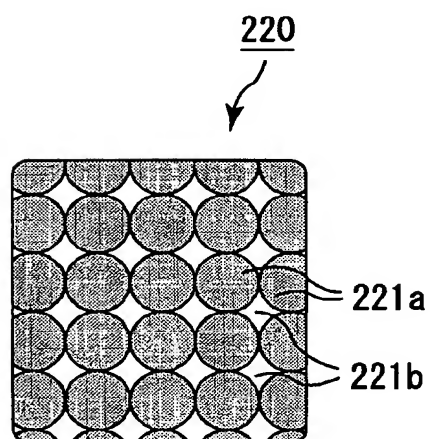
(a)



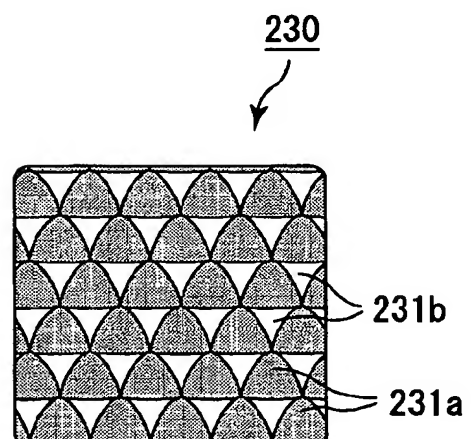
(b)



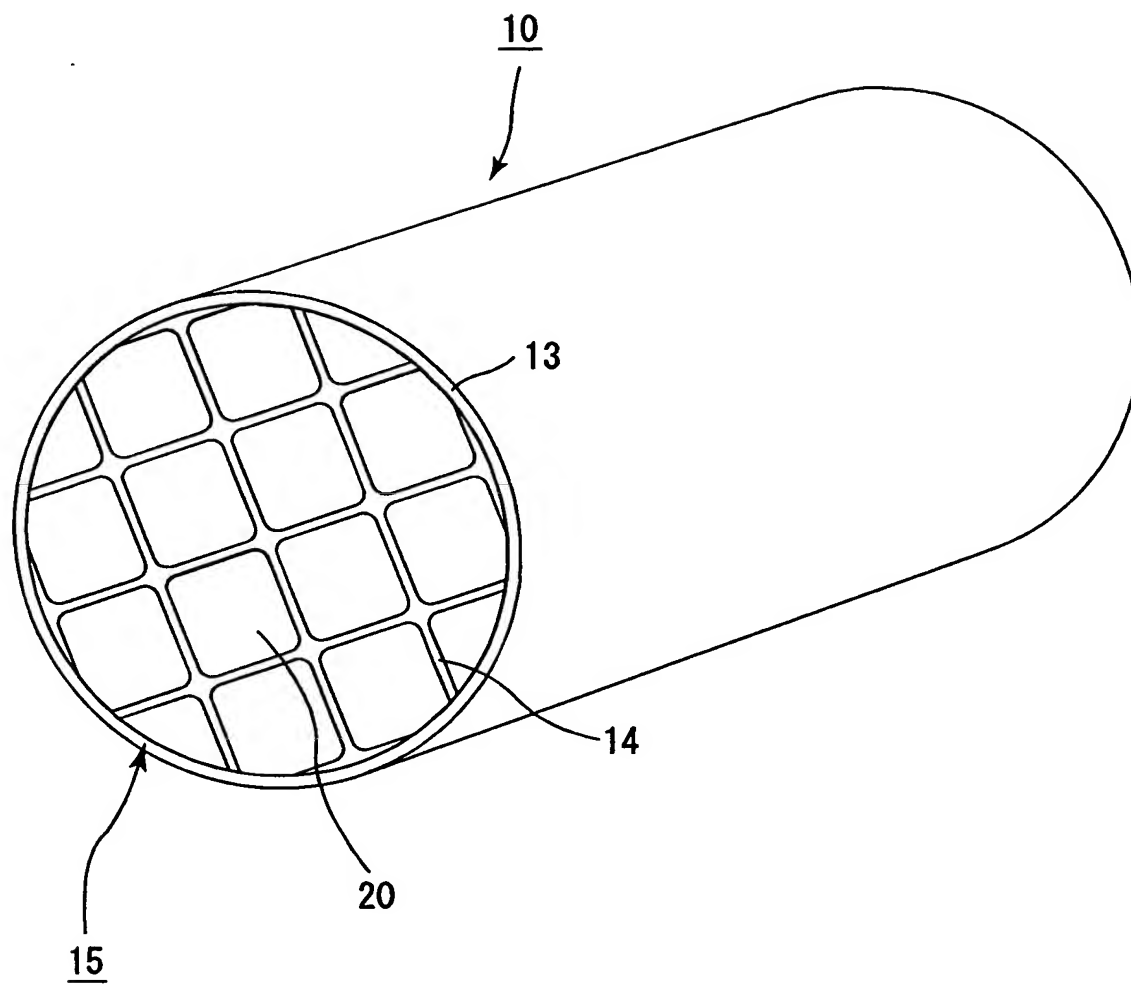
(c)



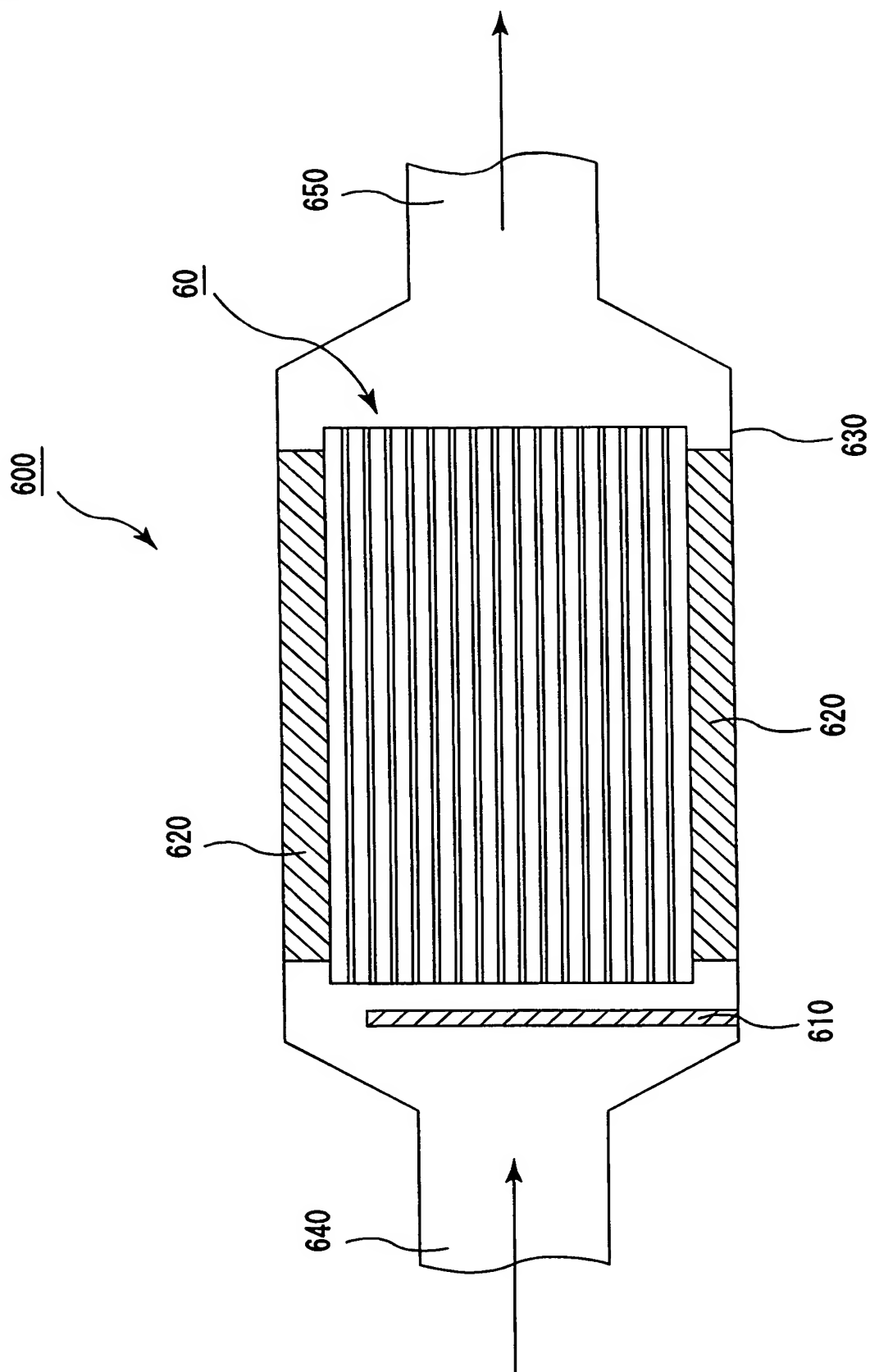
(d)



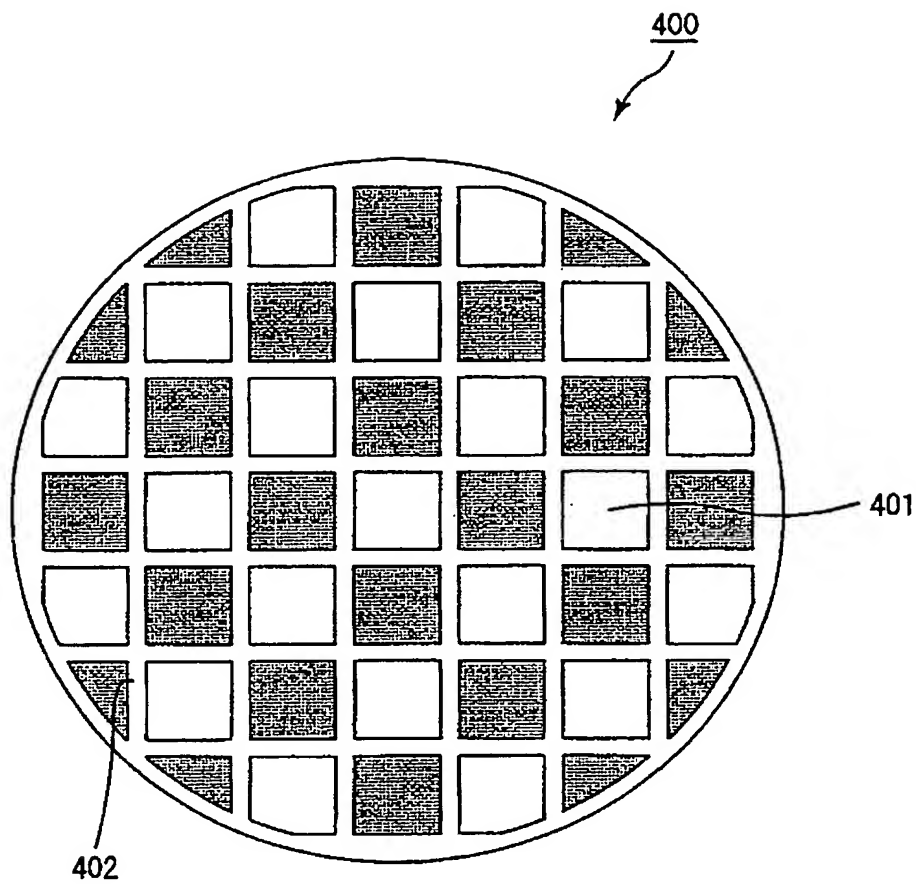
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/20, 53/94, B01J32/00, 35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/20, 53/94, B01J32/00, 35/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-236322 A (Hitachi Metals, Ltd.), 26 August, 2003 (26.08.03), Claims; Par. Nos. [0011] to [0018] & US 2003/0165662 A1 & EP 1316686 A2	1-5 6
X Y	JP 2003-176709 A (Hitachi Metals, Ltd.), 27 June, 2003 (27.06.03), Claims; Par. Nos. [0006] to [0007] & US 2003/0093982 A1 & EP 1293241 A2	1-5 6
Y	WO 2002/096827 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 05 December, 2002 (05.12.02), Page 10, line 26 to page 12, line 13; page 15, lines 25 to 26 & EP 1403231 A1	6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 February, 2005 (08.02.05)Date of mailing of the international search report
22 February, 2005 (22.02.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-159811 A (NGK Insulators, Ltd.), 04 June, 2002 (04.06.02), Claims; examples 1 to 3 & US 2004/0053005 A1 & EP 1340530 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ B01D 39/20、53/94、
 B01J 32/00、35/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ B01D 39/20、53/94、
 B01J 32/00、35/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-2004
 日本国登録実用新案公報 1994-2004
 日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-236322 A (日立金属株式会社)	1-5
Y	2003. 08. 26, 【特許請求の範囲】, 段落【0011】 - 【0018】 & US 2003/0165662 A1 & EP 1316686 A2	6
X	J P 2003-176709 A (日立金属株式会社)	1-5
Y	2003. 06. 27, 【特許請求の範囲】, 段落【0006】 - 【0007】 & US 2003/0093982 A1 & EP 1293241 A2	6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 02. 2005

国際調査報告の発送日

22. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

服部 智

4 Q

8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2002/096827 A1 (イビデン株式会社) 2002. 12. 05, 第10頁26行-第12頁13行, 第15頁25行-26行 & EP 1403231 A1	6
A	JP 2002-159811 A (日本碍子株式会社) 2002. 06. 04, 特許請求の範囲, 実施例1-3 & US 2004/0053005 A1 & EP 1340530 A1	1-6